

10/531377

PCT/JPC3/13265

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

16.10.03 RECEIVED
04 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月16日

出願番号
Application Number: 特願2002-302202

[ST. 10/C]: [JP2002-302202]

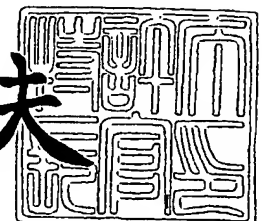
出願人
Applicant(s): 三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001627

【提出日】 平成14年10月16日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 菅 広次郎

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

 【氏名】 豊 田 英 雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000005887

 【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081994

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

 【識別番号】 100103218

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 014535

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン系室温固化組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタロセン触媒を用いて、エチレンおよび炭素原子数 3～12 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンと、ジエンとを共重合して得られ、不飽和基含有量が 0.5～2.0 個／分子であり、密度が 870～950 kg/m³ であり、融点が 70～100℃ であり、数平均分子量 (M_n) が 800～5,000 であり、M_w/M_n (M_w: 重量平均分子量) が 3.0 以下であるオレフィン系ワックスを、ヒドロシリコンでヒドロシリル化して得られたシリコン変性オレフィン系ワックス (A) を含有することを特徴とするシリコン系室温固化組成物。

【請求項 2】

上記 (A) シリコン変性オレフィン系ワックス 10～90 重量部と、
(B) 油剤 90～10 重量部と
からなることを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン系室温固化組成物。

【請求項 3】

上記オレフィン系ワックスが、エチレンとジエンとの共重合体またはエチレンと炭素原子数 3～12 の α -オレフィンから選ばれる少なくとも 1 種の α -オレフィンとジエンとの共重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のシリコン系室温固化組成物。

【請求項 4】

上記ジエンが、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1,4-ヘキサジエンまたは 2-メチル-1,6-オクタジエンであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のシリコン系室温固化組成物。

【請求項 5】

上記 (B) 油剤の少なくとも一部が常温で液体であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のシリコン系室温固化組成物。

【請求項 6】

上記 (B) 油剤の少なくとも一部が融点 50℃以上の固形油剤であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のシリコーン系室温固化組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、シリコーン変性オレフィン系ワックスを主成分とする室温固化組成物に関し、さらに詳しくは、例えば化粧品に用いると滑り性に優れ、持ちが良好な化粧品が得られるようなシリコーン系室温固化組成物に関する。

【0002】**【発明の技術的背景】**

従来、シリコーン油を固形状またはスティック状にする素材として、ポリジアルキルシロキサンとポリオレフィンとからなるブロック共重合体（特開平 2-64115 号公報）、ポリオルガノシロキサン鎖に炭素原子数が 21～30 の脂肪族アルコールまたは酸エステル基を導入した化合物（特表平 10-500431 号公報）、アクリレートシリコーン系グラフト共重合体（特開平 2-132141 号公報）などが提案されている。

【0003】

しかしながら、ポリオルガノシロキサン鎖にアルキル基や長鎖脂肪族エステル基を導入した化合物ではシリコーン油自身を滑らかに固化することは難しいので、液体油剤であるエステル油、トリグリセライド油、パラフィン油などを共存させ、ワックス類との親和性を向上させることにより固化するのが一般的である。

また、アクリレートシリコーンの場合にはシリコーン油単独でも固形物を形成するが、その固形物は樹脂状となり化粧品で要求される滑らかさに欠けるので、シリコーン油の特性を十分に発揮した固形状、あるいはスティック状の化粧料で、滑らかさの点で十分に満足することのできるものは未だ得られていないのが実状である。

【0004】

本発明者は、滑らかで固形状の化粧料を得る為に鋭意研究した結果、メタロセン触媒を用いオレフィンとジエンとを共重合して得られた特定のオレフィン系ワックスを、ヒドロシリコンでヒドロシリル化して得られたシリコン変性オレフィン系ワックスは、化粧料に配合すると良好な結果が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【0005】

【発明の目的】

すなわち本発明は、例えば化粧品に用いると滑り性に優れ、持ちが良好な化粧品が得られるようなシリコン系室温固化組成物を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】

本発明に係るシリコン系室温固化組成物は、メタロセン触媒を用いて、エチレンおよび炭素原子数3～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、ジエンとを共重合して得られ、不飽和基含有量が0.5～2.0個/分子であり、密度が870～950 kg/m³であり、融点が70～100℃であり、数平均分子量(M_n)が800～5,000であり、M_w/M_n (M_w:重量平均分子量)が3.0以下であるオレフィン系ワックスを、ヒドロシリコンでヒドロシリル化して得られたシリコン変性オレフィン系ワックス(A)を含有することを特徴としている。

【0007】

本発明に係るシリコン系室温固化組成物は、例えば

上記(A)シリコン変性オレフィン系ワックス 10～90重量部と、

(B)油剤 90～10重量部と

からなる。

本発明では、上記オレフィン系ワックスが、エチレンとジエンとの共重合体またはエチレンと炭素原子数3～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンとジエンとの共重合体であることが好ましい。

【0008】

また、上記ジエンが、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1,4-ヘキサジエンまたは2-メチル-1,6-オクタジエンであることが好ましい。

本発明では、上記(B)油剤の少なくとも一部が常温で液体であることが好ましく、上記(B)油剤の少なくとも一部が融点50℃以上の固形油剤であることも好ましい。

【0009】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係るシリコーン系室温固化組成物について具体的に説明する。

本発明に係るシリコーン系室温固化組成物は、後述するようなメタロセン触媒を用いオレフィンとジエンとを共重合して得られた特定のオレフィン系ワックスを、ヒドロシリコーンでヒドロシル化して得られたシリコーン変性オレフィン系ワックス(A)を含有している。

【0010】

(A) シリコーン変性オレフィン系ワックス)

オレフィン系ワックスの製造に用いられるオレフィンとしては、エチレンおよび炭素原子数3~12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンが挙げられる。炭素原子数3~12の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどが挙げられ、好ましくは炭素原子数3~10の α -オレフィンであり、より好ましくは炭素原子数3~8の α -オレフィンであり、特に好ましくはプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンである。

【0011】

ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、

エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン；

2-メチル-1,4-ヘキサジエン、2-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどが挙げられる。

【0012】

これらのなかでは、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1,4-ヘキサジエンまたは2-メチル-1,6-オクタジエンが好ましい。

オレフィン系ワックスは、上記のようなオレフィンとジエンとを共重合して得られるが、オレフィン系ワックスとしては、エチレンとジエンとの共重合体またはエチレンと炭素原子数3～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種の α -オレフィンとジエンとの共重合体であることが好ましい。

【0013】

オレフィン系ワックスは、ジエンから導かれる構成単位を0.01～2.0モル%、好ましくは0.1～0.7モル%の割合で含有することが望ましい。

また、炭素原子数3～12の α -オレフィンから導かれる構成単位を含有する場合は0.01～2.0モル%、好ましくは0.1～0.7モル%の割合で含有することが望ましい。

【0014】

オレフィン系ワックスがジエンから導かれる構成単位を上記の範囲の割合で含有すると、重合活性も適度に高く、かつ、適度な固さのシリコン系室温固化組成物を得ることができる。

また炭素原子数3～12の α -オレフィンから導かれる構成単位を上記の範囲の割合で含有すると、適度な固さのシリコン系室温固化組成物を得ることができる。

【0015】

オレフィン系ワックスは、不飽和基含有量が平均で0.5～2.0個/分子、好ましくは1.0～2.0個/分子の範囲にあることが望ましい。

オレフィン系ワックス中の不飽和基含有量が上記範囲内にあると、すべてのオ

レフィン系ワックスにシリコンが付加できるため、少ないシリコン変性オレフィン系ワックスで、シリコン系室温固化組成物を得ることができる。

【0016】

なお、オレフィン系ワックス中の不飽和基含有量は、以下のようにして測定される。

H-NMRにより、不飽和部分の水素のピーク面積と全水素のピーク面積を比較することで得られる。

オレフィン系ワックスは、密度勾配管法で測定した密度が $870 \sim 950 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $870 \sim 920 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $880 \sim 920 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。

【0017】

オレフィン系ワックスの密度が上記範囲内にあると、適度な固さのシリコン系室温固化組成物を得ることができる。

オレフィン系ワックスは、示差走査熱量計(DSC)で測定した融点が $70 \sim 140^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $90 \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲にあることが望ましい。

【0018】

オレフィン系ワックスの融点が上記範囲内にあると、適度な固さのシリコン系室温固化組成物を得ることができる。

オレフィン系ワックスは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した M_n が $800 \sim 5,000$ 、好ましくは $1,000 \sim 3,000$ 、より好ましくは $1,500 \sim 2,500$ の範囲にあることが望ましい。

【0019】

オレフィン系ワックスの M_n が上記範囲内にあると、適度な固さのシリコン系室温固化組成物をえることができる。

オレフィン系ワックスは、GPCで測定した M_w/M_n が3.5以下、好ましくは3.0以下であることが望ましい。

なお、重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の値であり、GPC

による測定は、温度：140℃、溶媒：オルトジクロロベンゼンの条件下で行われる。

【0020】

上述したようなオレフィン系ワックスは、例えば周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および／またはイオン化イオン性化合物とからなる以下のようなメタロセン系触媒を用いて製造することができる。

(メタロセン化合物)

メタロセン系触媒を形成するメタロセン化合物は、周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物であり、具体的な例としては下記一般式(1)で表される化合物が挙げられる。

【0021】



ここで、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属、 x は遷移金属 M^2 の原子価、 L は配位子である。

M^1 で示される遷移金属の例としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウムなどがある。 L は遷移金属 M^1 に配位する配位子であって、そのうち少なくとも1個の配位子 L はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であって、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。

【0022】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子 L としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、 n ーまたは i ープロピルシクロペンタジエニル基、 n ー、 i ー、 sec ーまたは $tert$ ーブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基などのアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基；さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子の水素は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換され

ていてもよい。

【0023】

前記のメタロセン化合物が、配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子同士が、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基；シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

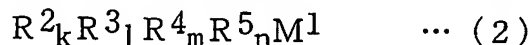
【0024】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子（シクロペンタジエニル骨格を有しない配位子）Lとしては、炭素原子数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基（ $-SO_3R^1$ ）、ハロゲン原子または水素原子（ここで、 R^1 はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。）などが挙げられる。

【0025】

（メタロセン化合物の例－1）

上記一般式（1）で表されるメタロセン化合物が、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式（2）で表される。



ここで、 M^1 は周期表第4族から選ばれる遷移金属、 R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有するかまたは有しない基（配位子）である。 k は1以上の整数であり、 $k + l + m + n = 4$ である。

【0026】

M^1 がジルコニウムであり、かつシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個含むメタロセン化合物の例を次に挙げる。

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、
ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3

ーブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス (トリフルオロメタンスルホナト)、ビス (1,3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (n-ーブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど。

【0027】

前記の化合物の中で、1,3-位置換シクロペンタジエニル基を1,2-位置換シクロペンタジエニル基に置き換えた化合物も用いることができる。

またメタロセン化合物の別の例としては、上記一般式(2)において、R²、R³、R⁴およびR⁵の少なくとも2個、例えばR²およびR³がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、この少なくとも2個の基がアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を使用することもできる。このときR⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、前述したシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lと同様である。

【0028】

このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

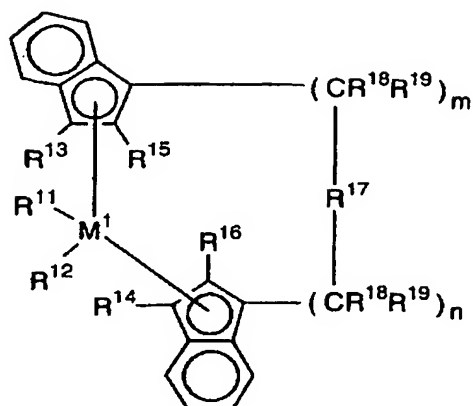
【0029】

(メタロセン化合物の例-2)

また別のメタロセン化合物の例としては、下記一般式(3)で表される特開平4-268307号公報記載のメタロセン化合物が挙げられる。

【0030】

【化1】



… (3)

【0031】

ここで、 M^1 は周期表第4族遷移金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。

R^{11} および R^{12} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数1～10のアルコキシ基；炭素原子数6～10のアリール基；炭素原子数6～10のアリーロキシ基；炭素原子数2～10のアルケニル基；炭素原子数7～40のアリールアルキル基；炭素原子数7～40のアルキルアリール基；炭素原子数8～40のアリールアルケニル基；またはハロゲン原子であり、 R^{11} および R^{12} は、塩素原子であることが好ましい。

【0032】

R^{13} および R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；ハロゲン原子；ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数6～10のアリール基； $-N(R^{20})_2$ 、 $-SR^{20}$ 、 $-OSi(R^{20})_3$ 、 $-Si(R^{20})_3$ または $-P(R^{20})_2$ 基である。ここで、 R^{20} はハロゲン原子、好ましくは塩素原子；炭素原子数1～10、好ましくは1～3のアルキル基；または炭素原子数6～10、好ましくは6～8のアリール基である。 R^{13} および R^{14} は、特に水素原子であることが好ましい。

【0033】

R^{15} および R^{16} は、水素原子が含まれないことを除き R^{13} および R^{14} と同じであって、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは同じである。 R^{15} およ

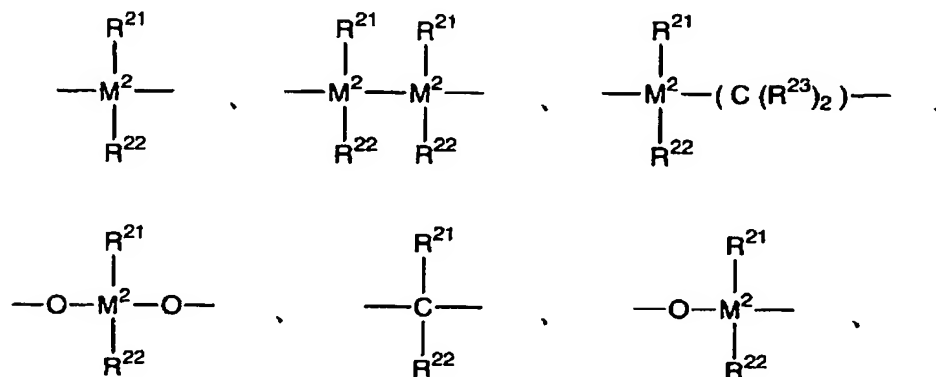
びR¹⁶は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～4のアルキル基、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、トリフルオロメチルなどが挙げられ、特にメチルが好ましい。

【0034】

上記一般式(3)において、R¹⁷は次の群から選ばれる。

【0035】

【化2】



【0036】

=BR²¹、=AlR²¹、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、=SO₂、=NR²¹、=CO、=PR²¹、=P(O)R²¹など。M²はケイ素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。

ここで、R²¹、R²²およびR²³は互いに同一でも異なってもよく、水素原子；ハロゲン原子；炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数1～10のフルオロアルキル基；炭素原子数6～10のアリール基；炭素原子数6～10のフルオロアリール基；炭素原子数1～10のアルコキシ基；炭素原子数2～10のアルケニル基；炭素原子数7～40アリールアルキル基；炭素原子数8～40のアリールアルケニル基；または炭素原子数7～40のアルキルアリール基である。「R²¹とR²²」または「R²¹とR²³」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒になって環を形成してもよい。

【0037】

また、R¹⁷は、=CR²¹R²²、=SiR²¹R²²、=GeR²¹R²²、-O-、-

S-、=SO、=PR²¹または=P(O)R²¹であることが好ましい。

R¹⁸およびR¹⁹は互いに同一でも異なってもよく、R²¹と同じものが挙げられる。

mおよびnは互いに同一でも異なってもよく、それぞれ0、1または2、好ましくは0または1であり、m+nは0、1または2、好ましくは0または1である。

【0038】

上記一般式(3)で表されるメタロセン化合物の例としては、次の化合物が挙げられる。rac-エチレン(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウムジクロライド、rac-ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)2-ジルコニウムジクロライドなど。これらのメタロセン化合物は、例えば、特開平4-268307号公報に記載の方法で製造することができる。

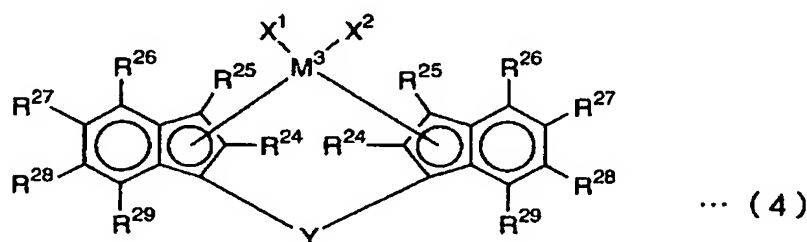
【0039】

(メタロセン化合物の例-3)

また、メタロセン化合物としては、下記一般式(4)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0040】

【化3】



【0041】

式中、M³は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどである。

R²⁴およびR²⁵は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基

を示す。

【0042】

R²⁴は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルの炭素原子数1～3のアルキル基であることが好ましい。

R²⁵は水素原子または炭化水素基が好ましく、特に水素原子、またはメチル、エチルもしくはプロピルの炭素原子数1～3のアルキル基であることが好ましい。

【0043】

R²⁶、R²⁷、R²⁸およびR²⁹は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示す。これらの中では水素原子、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。R²⁶とR²⁷、R²⁷とR²⁸、R²⁸とR²⁹のうち少なくとも1組は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、単環の芳香族環を形成していてもよい。また芳香族環を形成する基以外に、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2個以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なおR²⁹が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。

【0044】

X¹およびX²は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示す

Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{30}-$ 、 $-P(R^{30})-$ 、 $-P(O)(R^{30})-$ 、 $-BR^{30}-$ または $-AlR^{30}-$ （ただし、R³⁰は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基）を示す。

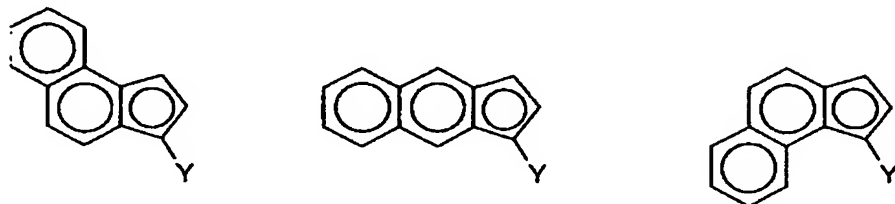
【0045】

式(4)において、R²⁶とR²⁷、R²⁷とR²⁸、R²⁸とR²⁹のうち少なくとも1

組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含み、 M^3 に配位する配位子としては、次式で表されるものなどが挙げられる。

【0046】

【化4】



【0047】

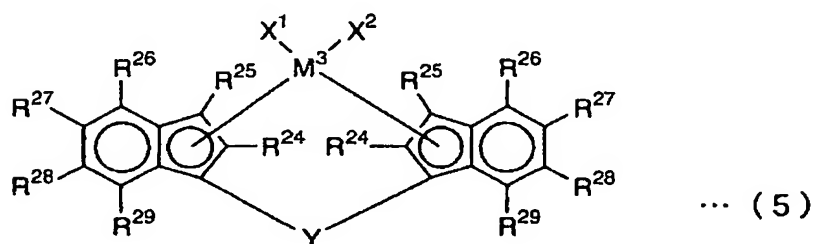
(式中、Yは前式に示したものと同一である。)

(メタロセン化合物の例-4)

メタロセン化合物としては、また下記一般式(5)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0048】

【化5】



【0049】

式中、 M^3 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} および R^{29} は、上記一般式(4)と同じである。

R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} および R^{29} のうち、 R^{26} を含む2個の基がアルキル基であることが好ましく、 R^{26} と R^{28} 、または R^{28} と R^{29} がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。またこのアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハ

ロゲン原子、ケイ素含有基としては、 R^{24} 、 R^{25} で例示した置換基が挙げられる。

【0050】

R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} および R^{29} のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。

また R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} および R^{29} は、これらから選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。ハロゲン原子としては、上記 R^{24} および R^{25} と同様のものが挙げられる。

【0051】

X^1 、 X^2 および Y としては、上記と同様のものが挙げられる。

上記一般式(5)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。 rac -ジメチルシリレンービス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレンービス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、 rac -ジメチルシリレンービス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0052】

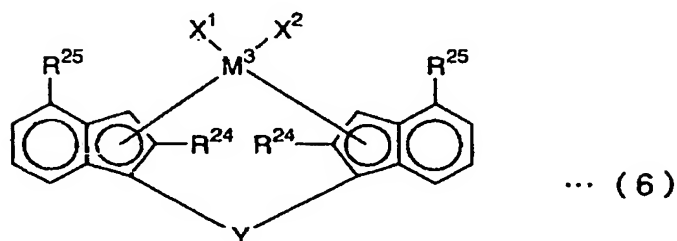
これらの化合物において、ジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、 R 型または S 型を用いることもできる。

(メタロセン化合物の例-5)

メタロセン化合物として、下記一般式(6)で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。

【0053】

【化6】



【0054】

式中、 M^3 、 R^{24} 、 X^1 、 X^2 および Y は、上記一般式(4)と同じである。

R^{24} は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルまたはブチルの炭素原子数1～4のアルキル基であることが好ましい。

R^{25} は、炭素原子数6～16のアリール基を示す。 R^{25} はフェニル、ナフチルであることが好ましい。アリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。

【0055】

X^1 および X^2 としては、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

上記一般式(6)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。

rac-ジメチルシリレンービス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンービス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。またこれら化合物において、ジルコニウム金属をチタニウム金属またはハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0056】

(メタロセン化合物の例-6)

またメタロセン化合物として、下記一般式(7)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。



ここで、 M^4 は周期表第4族またはランタニド系列の金属である。 La は非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M^4 活性サイトに拘束幾何形状を付与している基である。 X^3 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子

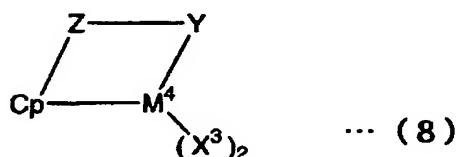
、炭素原子数 20 以下の炭化水素基、20 以下のケイ素を含有するシリル基または 20 以下のゲルマニウムを含有するゲルミル基である。

【0057】

この化合物の中では、次式 (8) で示される化合物が好ましい。

【0058】

【化 7】



【0059】

M^4 は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。

X^3 は上記一般式 (7) で説明したものと同様である。

Cp は M^4 に π 結合しており、かつ置換基 Z を有する置換シクロペンタジエニル基である。

Z は酸素、イオウ、ホウ素または周期表第 4 族の元素 (例えばケイ素、ゲルマニウムまたは錫) である。

【0060】

Y は窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、Z と Y とで縮合環を形成していてもよい。

このような式 (8) で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。

(ジメチル(tert-ブチルアミド)(テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル)シラン) チタンジクロリド、((tert-ブチルアミド)(テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル) チタンジクロリドなど。またこのメタロセン化合物において、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を挙げることができる。

【0061】

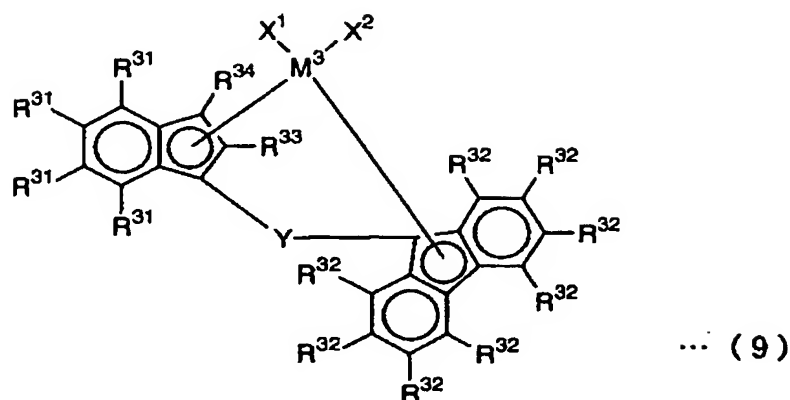
(メタロセン化合物の例-7)

またメタロセン化合物としては、下記一般式 (9) で表されるメタロセン化合

物を使用することもできる。

【0062】

【化8】



【0063】

M³は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R³¹は互いに同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも1個が炭素原子数11～20のアリール基、炭素原子数12～40のアリールアルキル基、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基、炭素原子数12～40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、またはR³¹で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、R³¹により形成される環は、R³¹が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20である。

【0064】

アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基および芳香族環、脂肪族環を形成しているR³¹以外のR³¹は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。

R³²は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、ケ

イ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0065】

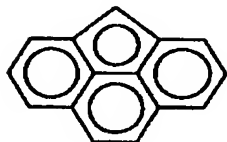
また、 R^{32} で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。この場合、 R^{32} により形成される環は、 R^{32} が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20であり、芳香族環、脂肪族環を形成している R^{32} 以外の R^{32} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。

【0066】

なお、 R^{32} で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が次式のような構造になる態様も含まれる。

【0067】

【化9】



【0068】

R^{32} は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。このような置換基として R^{32} を有するフルオレニル基としては、2,7-ジアルキルフルオレニル基が好適な例として挙げられ、この場合の2,7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数1～5のアルキル基が挙げられる。また、 R^{31} と R^{32} は、互いに同一でも異なってもよい。

【0069】

R^{33} および R^{34} は互いに同一でも異なってもよく、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールア

ルキル基、炭素原子数 8～40 のアリールアルケニル基、炭素原子数 7～40 のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、 R^{33} および R^{34} は、少なくとも一方が炭素原子数 1～3 のアルキル基であることが好ましい。

【0070】

X^1 および X^2 は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基である。

X^1 と X^2 とから形成された共役ジエン残基としては、1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフェニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数 1～10 の炭化水素基で置換されていてもよい。

【0071】

X^1 および X^2 としては、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基またはイオウ含有基であることが好ましい。

Yは、炭素原子数 1～20 の2価の炭化水素基、炭素原子数 1～20 の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{35}-$ 、 $-P(R^{35})-$ 、 $-P(O)(R^{35})-$ 、 $-BR^{35}-$ または $-AlR^{35}-$ （ただし、 R^{35} は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基）を示す。

【0072】

これらの2価の基のうちでも、 $-Y-$ の最短連結部が1個または2個の原子で構成されているものが好ましい。また、 R^{35} は、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基である。

Yは、炭素原子数 1～5 の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシ

リレンであることが特に好ましい。

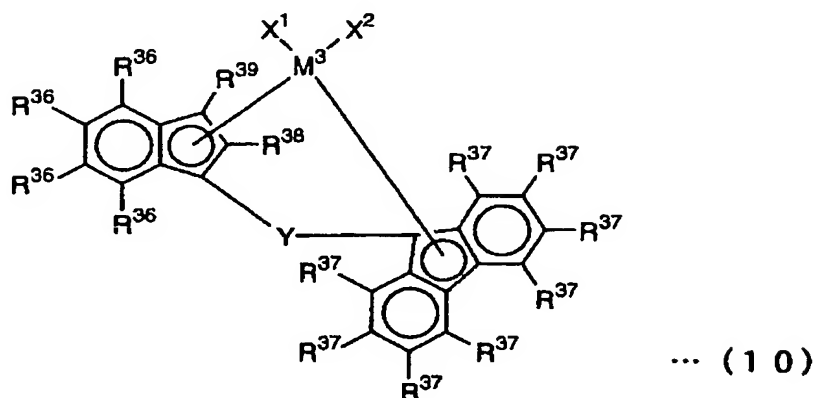
【0073】

(メタロセン化合物の例-8)

またメタロセン化合物としては、下記一般式(10)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0074】

【化10】



【0075】

式中、 M^3 は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。

R^{36} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数2~10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基およびアルケニル基は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0076】

R^{36} はこれらのうち、アルキル基、アリール基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピルの炭素原子数1~3の炭化水素基、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチルなどのアリール基または水素原子であることが好ましい。

R^{37} は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原

子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 6～20 のアリール基、炭素原子数 2～10 のアルケニル基、炭素原子数 7～40 のアリールアルキル基、炭素原子数 8～40 のアリールアルケニル基、炭素原子数 7～40 のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基、アリール基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換していてもよい。

【0077】

R³⁷はこれらのうち、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、tert-ブチルの炭素原子数 1～4 の炭化水素基であることが好ましい。また、前記 R³⁶と R³⁷は、互いに同一でも異なってもよい。

R³⁸および R³⁹は、いずれか一方が炭素原子数 1～5 のアルキル基であり、他方は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 2～10 のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0078】

これらのうち、R³⁸および R³⁹は、いずれか一方がメチル、エチル、プロピルなどの炭素原子数 1～3 のアルキル基であり、他方は水素原子であることが好ましい。

X¹および X²は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 の炭化水素基、炭素原子数 1～20 のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、または X¹と X²とから形成された共役ジエン残基である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数 1～20 の炭化水素基であることが好ましい。

【0079】

Yは、炭素原子数 1～20 の 2 価の炭化水素基、炭素原子数 1～20 の 2 価のハロゲン化炭化水素基、2 価のケイ素含有基、2 価のゲルマニウム含有基、2 価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR⁴⁰-、-P(R⁴⁰)-、-P(O)(R⁴⁰)-、-BR⁴⁰-または-A1R⁴⁰-（但し、R

40は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基)を示す。

【0080】

これらのうちYは、炭素原子数1～5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリアルシリレンまたはアリアルシリレンであることが特に好ましい。

以上に説明したメタロセン化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。またメタロセン化合物は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。

【0081】

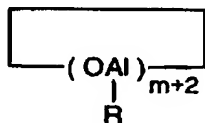
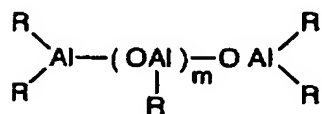
(有機アルミニウムオキシ化合物)

有機アルミニウムオキシ化合物は、公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

このような公知のアルミノオキサンは、具体的には次式で表される。

【0082】

【化11】



【0083】

ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5～40の整数である。

アルミノオキサンは式(OAl(R'))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OAl(R''))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、R'およびR''はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R'およびR''は相異なる基を表す。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単

位から形成されていてもよい。なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

【0084】

(イオン化イオン性化合物)

イオン化イオン性化合物(イオン性イオン化化合物、イオン性化合物と称される場合もある)としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

ルイス酸としては、 BR_3 (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で表される化合物が挙げられる。ルイス酸の具体的なものとしては、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0085】

前記イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などが挙げられる。イオン性化合物としてのトリアルキル置換アンモニウム塩としては、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。イオン性化合物としてのジアルキルアンモニウム塩としては、ジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0086】

前記イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニ

ル) ボレートなどを挙げることもできる。

前記ボラン化合物としては、デカボラン (9) ; ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0087】

前記カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン (9)、1,3-ジカルバノナボラン (8)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

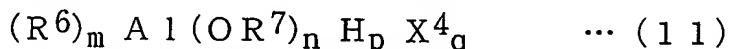
このようなイオン化イオン性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。また有機アルミニウムオキシ化合物およびイオン化イオン性化合物は、前記担体化合物に担持させて用いることもできる。

【0088】

またメタロセン系触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物および/またはイオン化イオン性化合物とともに、以下のような有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

(有機アルミニウム化合物)

必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のAl-炭素結合を有する化合物が使用できる、このような化合物としては、例えば下記一般式 (11) で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^6 および R^7 は互いに同一でも異なってもよく、炭素原子を通常1~15個、好ましくは1~4個含む炭化水素基である。 X^4 はハロゲン原子である。 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ を満たす数であって、しかも $m + n + p + q = 3$ である。)

下記一般式 (12) で表される第1属金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などが挙げられる。

【0089】

(M⁵) A¹ (R⁶) ... (12)

(式中、M⁵はLi、NaまたはKであり、R⁶は前記一般式(11)のR⁶と同じである。)

(重合)

本発明で用いられるオレフィン系ワックスは、上記メタロセン系触媒の存在下に、エチレンおよび炭素原子数3～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとジエンとを通常液相で共重合させることにより得られる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。なお、ここで用いる各モノマーは、前述した通りである。

【0090】

重合方法は、オレフィン系ワックスがヘキサンなどの溶媒中に粒子として存在する状態で重合する懸濁重合、溶媒を用いないで重合する気相重合、そして140℃以上の重合温度で、オレフィン系ワックスが溶剤と共存または単独で溶解した状態で重合する溶液重合が可能であり、その中でも溶液重合が経済性と品質の両面で好ましい。

【0091】

重合反応は、バッチ法あるいは連続法いずれの方法で行ってもよい。重合をバッチ法で実施するに際しては、前記の触媒成分は次に説明する濃度下で用いられる。

重合系内のメタロセン化合物の濃度は、通常0.00005～0.1ミリモル／リットル（重合容積）、好ましくは0.0001～0.05ミリモル／リットルである。

【0092】

有機アルミニウムオキシ化合物は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比（A¹／遷移金属）で、1～10,000、好ましくは10～5,000の量で供給される。

イオン化イオン性化合物は、重合系内のメタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比（イオン化イオン性化合物／メタロセン化合物）で表して

、0.5～20、好ましくは1～10の量で供給される。

【0093】

また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、通常約0～5ミリモル／リットル（重合容積）、好ましくは約0～2ミリモル／リットルとなるような量で用いられる。

重合反応は、通常温度が $-20 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $70 \sim 180^{\circ}\text{C}$ で、圧力が0を超えて 7.8MPa （ $80\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、ゲージ圧）以下、好ましくは0を超えて 4.9MPa （ $50\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、ゲージ圧）以下の条件下に行われる。

【0094】

重合に際して、エチレンおよび炭素原子数3～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとジエンとは、前記した特定組成のオレフィン系ワックスが得られるような量割合で重合系に供給される。また重合に際しては、水素などの分子量調節剤を添加することもできる。

このようにして重合させると、生成した重合体は通常これを含む重合液として得られるので、常法により処理するとオレフィン系ワックスが得られる。

【0095】

重合反応は、特に（メタロセン化合物の例-6）で示したメタロセン化合物を含む触媒の使用が好ましい。

本発明で用いられるシリコーン変性オレフィン系ワックス（A）は、上記のようなオレフィン系ワックスをヒドロシリコーンでヒドロシリル化したものである。

【0096】

このオレフィン系ワックスとヒドロシリコーンとの反応は、溶媒の存在下または無溶媒下で行うことができる。反応を無溶剤下で行う場合には、反応温度をオレフィン系ワックスの融点以上、溶剤の存在下で行う場合には $80^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。

反応に用いられる溶媒としてはキシレンなどの芳香族炭化水素が用いられる。触媒としては、塩化白金酸などの貴金属触媒が用いられる。この場合、オレフィ

ン系ワックスの二重結合 1 当量に対し、ヒドロシリコーン中の Si H 基を 0.1 ~ 5 当量の割合となるようにすることが好ましく、特に 0.2 ~ 1 当量とすることが好ましい。

【0097】

溶剤を使用した場合には、溶剤を減圧下で加熱・留去することにより、目的のシリコーン変性オレフィン系ワックス (A) を得ることができる。

(組成物)

本発明に係るシリコーン系室温固化組成物は、上記シリコーン変性オレフィン系ワックス (A) を含有しており、例えばシリコーン変性オレフィン系ワックス (A) と油剤 (B) とからなる。

【0098】

本発明のシリコーン系室温固化組成物は、上記シリコーン変性オレフィン系ワックス (A) を 5 ~ 95 重量%の範囲で含有することが好ましい。シリコーン系室温固化組成物が、シリコーン変性オレフィン系ワックス (A) と油剤 (B) とからなる場合は、前記 (A) を 10 ~ 90 重量部、好ましくは 20 ~ 80 重量部、より好ましくは 30 ~ 70 重量部、前記 (B) を 90 ~ 10 重量部、好ましくは 80 ~ 20 重量部、より好ましくは 70 ~ 30 重量部の割合で含有することが好ましい。

【0099】

各成分が上記の範囲内の割合で含有すると、シリコーン系室温固化組成物は、適度な固さのものを得ることができる。

((B) 油剤)

本発明のシリコーン系室温固化組成物には、その目的に応じて 1 種または 2 種以上の油剤 (B) を用いることができる。このような油剤としては、通常の化粧品に使用されるものであれば、常温で固体、半固体、液状の油剤のいずれも使用することができる。

【0100】

例えば、天然動植物油脂類および半合成油脂としては、アボガド油、アマニ油、アーモンド油、イボタロウ、エノ油、オリーブ油、カカオ脂、カポックロウ、

カヤ油、カルナウバロウ、肝油、キャンデリラロウ、牛脂、牛脚脂、牛骨脂、硬化牛脂、キョウニン油、鯨ロウ、硬化油、小麦胚芽油、ゴマ油、コメ胚芽油、コメヌカ油、サトウキビロウ、サザンカ油、サフラワー油、シアバター、シナギリ油、シナモン油、ジョジョバロウ、セラックロウ、タートル油、大豆油、茶実油、ツバキ油、月見草油、トウモロコシ油、豚脂、ナタネ油、日本キリ油、ヌカロウ、胚芽油、馬脂、パーシク油、パーム油、パーム核油、ヒマシ油、硬化ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、ヒマワリ油、ブドウ油、ベイベリーロウ、ホホバ油、マカデミアナッツ油、ミツロウ、ミンク油、綿実油、綿ロウ、モクロウ、モクロウ核油、モンタンロウ、ヤシ油、硬化ヤシ油、トリヤシ油、脂肪酸グリセライド、羊脂、落花生油、ラノリン、液状ラノリン、還元ラノリン、ラノリンアルコール、硬質ラノリン、酢酸ラノリン、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、POEラノリンアルコールエーテル、POEラノリンアルコールアセテート、ラノリン脂肪酸ポリエチレングリコール、POE水素添加ラノリンアルコールエーテル、卵黄油などが挙げられる。ただし、POEはポリオキシエチレンを意味する。

【0101】

炭化水素油としては、オゾケライト、スクワラン、スクワレン、セレシン、パラフィン、パラフィンワックス、流動パラフィン、プリスタン、ポリイソブチレン、マイクロクリスタリンワックス、ワセリンなど；高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸（EPA）、ドコサヘキサエン酸（DHA）、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸などが挙げられる。

【0102】

高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オレイルアルコール、イソステアリルアルコール、ヘキシルドデカノール、オクチルドデカノール、セトステアリルアルコール、2-デシルテトラデシノール、コレステロール、フィトステロール、POEコレステロールエーテ

ル、モノステアリルグリセリンエーテル（バチルアルコール）、モノオレイルグリセリルエーテル（セラキルアルコール）などが挙げられる。

【0103】

エステル油としては、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、イソステアリン酸イソセチル、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、ジ-2-エチルヘキサン酸エチレングリコール、2-エチルヘキサン酸セチル、トリ-2-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリトール、オクタン酸セチル、オクチルドデシルガムエステル、オレイン酸オレイル、オレイン酸オクチルドデシル、オレイン酸デシル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、クエン酸トリエチル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸アミル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ステアリン酸イソセチル、ステアリン酸ブチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、12-ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ヘキシル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、リンゴ酸ジイソステアリルなど；グリセライド油としては、アセトグリセリル、トリイソオクタン酸グリセリル、トリイソステアリン酸グリセリル、トリイソパルミチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリル、トリミリスチン酸グリセリル、ミリスチン酸イソステアリン酸ジグリセリルなどが挙げられる。

【0104】

シリコーン油としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体などの低粘度から高粘度のオルガノポリシロキサン、オ

クタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラメチルテトラヒドロジェンシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサンなどの環状シロキサン、高重合度のガム状ジメチルポリシロキサン、ガム状のジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体などのシリコーンゴム、およびシリコーンゴムの環状シロキサン溶液、トリメチルシロキシケイ酸、トリメチルシロキシケイ酸の環状シロキサン溶液、ステアロキシシリコーンなどの高級アルコキシ変性シリコーン、高級脂肪酸変性シリコーン、アルキル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、およびシリコーンレジンの溶解物などが挙げられる。これらのシリコーン油の構造は特に限定されず、直鎖状、分枝状、環状の何れでも良いが、特に、大部分が $[-Si-O-]_n$ 骨格からなるものが好ましい。このようなシリコーン油は、分子内の 1 部に $-Si-(CH_2CH_2)_m-Si-$ 結合を有しても良い。

【0105】

フッ素系油剤としては、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロデカリン、パーフルオロオクタンなどが挙げられる。

本発明では、油剤 (B) の少なくとも 1 部として常温で液体のものを用いることが好ましく、油剤 (B) の少なくとも 1 部として融点 50℃ 以上の固形油剤を用いることも好ましい。

【0106】

本発明のシリコーン系室温固化組成物は、各種の用途に使用することができるが、例えばスキンケア製品、頭髮製品、制汗剤製品、メイクアップ製品、紫外線防御製品などの、特に皮膚や毛髪に外用されるすべての化粧料の原料として好適である。

また、本発明のシリコーン系室温固化組成物は、シリコーン変性オレフィン系ワックス (A) および油剤 (B) 以外に、以下のような成分を配合されていてもよい。

【0107】

(界面活性剤)

本発明のシリコーン系室温固化組成物には、その目的に応じて1種または2種以上の界面活性剤を用いることもできる。このような界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、非イオン性および両性のものがあるが、本発明においては特に制限されるものではなく、通常の化粧品に使用されるものであれば、いずれのものも使用することができる。

【0108】

以下に具体的に例示すると、アニオン性界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウムやパルミチン酸トリエタノールアミンなどの脂肪酸セッケン、アルキルエーテルカルボン酸およびその塩、アミノ酸と脂肪酸の縮合物塩、アルカンスルホン酸塩、アルケンスルホン酸塩、脂肪酸エステルのスルホン酸塩、脂肪酸アミドのスルホン酸塩、ホルマリン縮合系スルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、第二級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルおよびアリルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル塩、ロート油などの硫酸エステル塩類、アルキルリン酸塩、エーテルリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩、アミドリリン酸塩、N-アシルアミノ酸系活性剤など；カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、ポリアミンおよびアミノアルコール脂肪酸誘導体などのアミン塩、アルキル四級アンモニウム塩、芳香族四級アンモニウム塩、ピリジウム塩、イミダゾリウム塩などが挙げられる。

【0109】

非イオン性界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンフィトスタノールエー

テル、ポリオキシエチレンフィトステロールエーテル、ポリオキシエチレンコレスタノールエーテル、ポリオキシエチレンコレステリルエーテル、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性オルガノポリシロキサン、アルカノールアミド、糖エーテル、糖アミドなど；両性界面活性剤としては、ベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体などが挙げられる。

【0110】

(着色剤)

本発明のシリコーン系室温固化組成物には、その目的に応じて粉体や着色剤を用いることができる。このような粉体や着色剤は、通常の化粧品に使用されるものであれば、その形状（球状、針状、板状など）や粒子径（煙霧状、微粒子、顔料級など）、粒子構造（多孔質、無孔質など）を問わず、いずれのものも使用することができる。例えば無機粉体、有機粉体、界面活性剤金属塩粉体、有色顔料、パール顔料、金属粉末顔料、天然色素などが挙げられる。

【0111】

無機粉体の具体例としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、マイカ、カオリン、セリサイト、白雲母、合成雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タングステン酸金属塩、ヒドロキシアパタイト、パーミキュライト、ハイジライト、ベントナイト、モンモリロナイト、ヘクトライト、ゼオライト、セラミックスパウダー、第二リン酸カルシウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、シリカなどが挙げられる。

【0112】

有機粉体の具体例としては、ポリアミドパウダー、ポリエステルパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ポリウレタン、ベンゾグアナミンパウダー、ポリメチルベンゾグアナミンパウダー、テ

トラフルオロエチレンパウダー、ポリメチルメタクリレートパウダー、セルロース、シルクパウダー、ナイロンパウダー、12ナイロン、6ナイロン、シリコンパウダー、スチレン・アクリル酸共重合体、ジビニルベンゼン・スチレン共重合体、ビニル樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、微結晶繊維粉体、デンプン粉末、ラウロイルリジンなどが挙げられる。さらに、大部分が $[-Si-O-]_n$ -骨格からなる有機粉末も好ましいものとして挙げられる。この場合、分子内の1部に $-Si(CH_2CH_2)_m-Si-$ 結合を有してもよい。

【0113】

界面活性剤金属塩粉体（金属石鹸）の具体例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、セチルリン酸亜鉛、セチルリン酸カルシウム、セチルリン酸亜鉛ナトリウムなどが挙げられる。

有色顔料の具体例としては、酸化鉄、水酸化鉄、チタン酸鉄の無機赤色顔料、 γ -酸化鉄などの無機褐色系顔料、黄酸化鉄、黄土などの無機黄色系顔料、黒酸化鉄、カーボンプラックなどの無機黒色顔料、マンガンバイオレット、コバルトバイオレットなどの無機紫色顔料、水酸化クロム、酸化クロム、酸化コバルト、チタン酸コバルトなどの無機緑色顔料、紺青、群青などの無機青色系顔料、タール色素をレーキ化したもの、天然色素をレーキ化したもの、およびこれらの粉体を複合化した合成樹脂粉体などが挙げられる。

【0114】

パール顔料の具体例としては、酸化チタン被覆マイカ、オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆タルク、魚鱗箔、酸化チタン被覆着色雲母など；金属粉末顔料としては、アルミニウムパウダー、銅パウダー、ステンレスパウダーなどが挙げられる。

タール色素としては、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色227号、赤色228号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、黄色204号、黄色401号

、青色1号、青色2号、青色201号、青色404号、緑色3号、緑色201号、緑色204号、緑色205号、橙色201号、橙色203号、橙色204号、橙色206号、橙色207号など；天然色素としては、カルミン酸、ラッカイン酸、カルサミン、ブラジリン、クロシンなどから選ばれる粉体が挙げられる。これらの粉体は本発明の効果を妨げない範囲で、粉体の複合化や一般油剤、シリコン油、フッ素化合物、界面活性剤などで処理したものも使用することができ、必要に応じて一種、または二種以上用いることができる。

【0115】

(アルコール性水酸基を有する化合物)

本発明のシリコン系室温固化組成物には、その目的に応じて、分子構造中にアルコール性水酸基を有する少なくとも1種の化合物を用いることもできる。

本発明において添加することのできるアルコール類としては、エタノール、イソプロパノールなどの低級アルコール、ソルビトール、マルトースなどの糖アルコールなどがあり、ステロールとしては、コレステロール、シトステロール、フィトステロール、ラノステロールなどがある。本発明においては、特に水溶性の一価アルコール、および／または、水溶性の多価アルコールを使用することが好ましい。

【0116】

水溶性高分子としては、アラビアゴム、トラガカント、ガラクトン、キャロブガム、グアーガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、寒天、クインスシード(マルメロ)、デンプン(コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ)、アルゲコロイド、トラントガム、ローカストビーンガムなどの植物系高分子、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、プルランなどの微生物系高分子、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチンなどの動物系高分子、カルボキシメチルデンプン、メチルヒドロキシプロピルデンプンなどのデンプン系高分子、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ニトロセルロース、セルロース硫酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、結晶セルロース、セルロース末のセルロース系高分子

、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステルなどのアルギン酸系高分子、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマーなどのビニル系高分子、ポリオキシエチレン系高分子、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体系高分子、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチルアクリレート、ポリアクリルアミドなどのアクリル系高分子、ポリエチレンイミン、カチオンポリマーなど他の合成水溶性高分子、ベントナイト、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸などの無機系水溶性高分子などが挙げられる。また、これらの水溶性高分子には、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドンなどの皮膜形成剤も含まれる。

【0117】

(架橋型オルガノポリシロキサン)

本発明のシリコーン系室温固化組成物においては、さらに架橋型オルガノポリシロキサンを含有させることができる。この架橋型オルガノポリシロキサンは、 $0.65 \sim 10.0 \text{ mm}^2/\text{秒}$ (25°C) の低粘度シリコーンに対し、自重以上の低粘度シリコーンを含んで膨潤するものであることが好ましい。また、この架橋型オルガノポリシロキサンの架橋剤は、分子中に2つ以上のビニル性反応部位を持ち、かつ、ケイ素原子に直接結合した水素原子との間で反応することにより架橋構造を形成するものであることが好ましい。さらに、この架橋型オルガノポリシロキサンは、ポリオキシアルキレン部分、アルキル部分、アルケニル部分、アリール部分、およびフルオロアルキル部分からなる群から選択される少なくとも1種を架橋分子中に含有することが好ましい。このような架橋型オルガノポリシロキサンを用いる場合の配合量は、シリコーン系室温固化組成物の総量に対して $0.1 \sim 30.0$ 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは $1.0 \sim 10.0$ 重量%である。

【0118】

(シリコーン樹脂)

本発明のシリコーン系室温固化組成物には、その目的に応じて1種または2種以上のアクリル/シリコーングラフトまたはブロック共重合体、シリコーン網状

化合物などのシリコーン樹脂を用いることもできる。本発明においては、特にアクリルシリコーン樹脂であることが好ましい。また、このシリコーン樹脂は、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分およびフルオロアルキル部分からなる群から選択される少なくとも1種を分子中に含有するアクリルシリコーン樹脂であることが好ましい。他の好ましいシリコーン樹脂はシリコーン網状化合物である。本発明においては、特に、ピロリドン部分、長鎖アルキル部分、ポリオキシアルキレン部分、フルオロアルキル部分およびアミノ部分の中から選択された少なくとも1つの部分を分子中に含有するシリコーン網状化合物が好ましい。アクリル／シリコーングラフトまたはブロック共重合体、シリコーン網状化合物などのシリコーン樹脂を用いる場合の配合量としては、シリコーン系室温固化組成物の総量に対して0.1～20重量%が好ましく、さらに好ましくは1～10重量%である。

【0119】

(その他の添加剤)

本発明のシリコーン系室温固化組成物には、本発明の効果を妨げない範囲で通常の化粧品に使用される成分、水、皮膜形成剤、油溶性ゲル化剤、有機変性粘土鉱物、樹脂、紫外線吸収剤、保湿剤、防腐剤、抗菌剤、香料、塩類、酸化防止剤、pH調整剤、キレート剤、清涼剤、抗炎症剤、美肌用成分（美白剤、細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、血行促進剤、皮膚収斂剤、抗脂漏剤など）、ビタミン類、アミノ酸類、核酸、ホルモン、包接化合物などを添加することができる。

【0120】

油溶性ゲル化剤としては、アルミニウムステアレート、マグネシウムステアレート、ジンクミリステートなどの金属セッケン、N-ラウロイル-L-グルタミン酸、 α , γ -ジ- n -ブチルアミンなどのアミノ酸誘導体、デキストリンパルミチン酸エステル、デキストリンステアリン酸エステル、デキストリン2-エチルヘキサン酸パルミチン酸エステルなどのデキストリン脂肪酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖ステアリン酸エステルなどのショ糖脂肪酸エステル、モノベンジリデンソルビトール、ジベンジリデンソルビトールなどのソルビトールのベンジリデン誘導体、ジメチルベンジルドデシルアンモニウムモンモリ

ロナイトクレー、ジメチルジオクタデシルアンモニウムモンモリナイトクレーなどの有機変性粘土鉱物などから選ばれるゲル化剤が挙げられる。

【0121】

紫外線吸収剤としては、パラアミノ安息香酸などの安息香酸系紫外線吸収剤、アントラニル酸メチルなどのアントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸メチルなどのサリチル酸系紫外線吸収剤、パラメトキシケイ皮酸オクチルなどのケイ皮酸系紫外線吸収剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ウロカニン酸エチルなどのウロカニン酸系紫外線吸収剤、4-tert-ブチル-4'-メトキシ-ジベンゾイルメタンなどのジベンゾイルメタン系紫外線吸収剤などが挙げられる。

【0122】

保湿剤としては、グリセリン、ソルビトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グルコース、キシリトール、マルチトール、ポリエチレングリコール、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、ピロリドンカルボン酸塩、ポリオキシエチレンメチルグルコシド、ポリオキシプロピレンメチルグルコシドなどがある。

【0123】

防菌防腐剤としては、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノールなど、抗菌剤としては、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンザルコニウム、塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニリド、感光素、フェノキシエタノールなどがある。

【0124】

酸化防止剤としては、トコフェロール、ブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキシトルエン、フィチン酸など、pH調整剤としては、乳酸、クエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、DL-リンゴ酸、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウムなど、キレート剤としては、アラニン、エデト酸ナトリウム塩、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸など

、清涼剤としては、L-メントール、カンフルなど、抗炎症剤としては、アラントイン、グリチルリチン酸およびその塩、グリチルレチン酸およびグリチルレチン酸ステアシル、トラネキサム酸、アズレンなどが挙げられる。

【0125】

美肌用成分としては、胎盤抽出液、アルブチン、グルタチオン、ユキノシタ抽出物などの美白剤、ロイヤルゼリー、感光素、コレステロール誘導体、幼牛血液抽出液などの細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、ノニル酸ワレニルアミド、ニコチン酸ベンジルエステル、ニコチン酸 β -ブトキシエチルエステル、カプサイシン、ジンゲロン、カンタリスチンキ、イクタモール、カフェイン、タンニン酸、 α -ボルネオール、ニコチン酸トコフェロール、イノシトールヘキサニコチネート、シクランデレート、シンナリジン、トラゾリン、アセチルコリン、ベラパミル、セファランチン、 γ -オリザノールなどの血行促進剤、酸化亜鉛、タンニン酸などの皮膚収斂剤、イオウ、チアントロールなどの抗脂漏剤などが挙げられる。

【0126】

ビタミン類としては、ビタミンA油、レチノール、酢酸レチノール、パルミチン酸レチノールなどのビタミンA類、リボフラビン、酪酸リボフラビン、フラビンアデニンヌクレオチドなどのビタミンB₂類、ピリドキシン塩酸塩、ピリドキシンジオクタノエート、ピリドキシントリパルミテートなどのビタミンB₆類、ビタミンB₁₂およびその誘導体、ビタミンB₁₅およびその誘導体などのビタミンB類、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ジパルミチン酸エステル、L-アスコルビン酸-2-硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸リン酸ジエステルジカリウムなどのビタミンC類、エルゴカルシフェロール、コレカルシフェロールなどのビタミンD類、 α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、酢酸d α -トコフェロール、ニコチン酸d α -トコフェロール、コハク酸d α -トコフェロールなどのビタミンE類、ビタミンH、ビタミンP、ニコチン酸、ニコチン酸ベンジル、ニコチン酸アミドなどのニコチン酸類、パントテン酸カルシウム、D-パントテニルアルコール、パントテニルエチルエーテル、アセチルパントテニルエチルエーテルなどのパントテン酸類、ビオチンなどがある。

【0127】

アミノ酸類としては、グリシン、ヴァリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、フェニルアラニン、アルギニン、リジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、シスチン、システイン、メチオニン、トリプトファンなど、核酸としては、デオキシリボ核酸など、ホルモンとしては、エストラジオール、エテニルエストラジオールなどが挙げられる。

【0128】

【発明の効果】

本発明に係るシリコーン系室温固化組成物は、例えば化粧品に用いると滑り性に優れ、持ちが良好な化粧品が得られる。

【0129】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0130】

【合成例1】

(オレフィン系ワックスの合成)

充分に窒素置換した内容積 2 liter のステンレス製オートクレーブにヘキサン 1000 ml、ビニルノルボルネン (5-vinylbicyclo [2, 2, 1] hept-2-ene) 30 ml を装入し、水素を 1.0 kg/cm² (ゲージ圧) となるまで導入した。次いで、系内の温度を 150℃ に昇温した後、トリイソブチルアルミニウム 0.3 ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート 0.004 ミリモル、(t-ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロライド (シグマアルドリッチ社製) 0.02 ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 30 kg/cm² (ゲージ圧) に保ち、150℃ で 20 分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンおよびビニルノルボルネンをパージした。得られたポリマー溶液を、100℃ 減圧下で一晩乾燥し

た。

【0131】

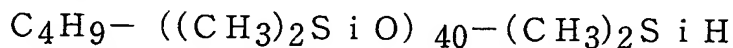
以上のようにしてエチリデンノルボルネン含有量が4.1重量%（不飽和基含量（平均）＝1.0個／分子）であり、密度が 918 kg/m^3 であり、融点が 117°C であり、 M_n が3,000であり、 M_w が4,800であり、 M_w/M_n が1.6である不飽和基含有ポリエチレンワックス（オレフィン系ワックス）を得た。

【0132】

次に、この不飽和基含有ポリエチレンワックスを500g秤取り、下記の平均構造式で表される片末端ヒドロジェンシロキサン500g、キシレン2Lおよび塩化白金酸の3%イソプロパノール溶液0.5gと共にキシレン還流下5時間反応させた。減圧、加熱下で溶剤を留去して融点が 100°C のシリコーン変性ワックス（1）を得た。

【0133】

片末端ヒドロジェンシロキサンは、以下のものを使用した。



【0134】

【合成例2】

（オレフィン系ワックスの合成）

充分に窒素置換した内容積2literのステンレス製オートクレープにヘキサン950mlおよびプロペン50ml、イソプレン70mlを装入し、水素を 1.0 kg/cm^2 （ゲージ圧）となるまで導入した。次いで、系内の温度を 150°C に昇温した後、トリイソブチルアルミニウム0.3ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.004ミリモル、（ t -ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロライド（シグマアルドリッチ社製）0.02ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を 30 kg/cm^2 （ゲージ圧）に保ち、 150°C で20分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を

停止した後、未反応のエチレンおよびプロペンをパージした。得られたポリマー溶液を、100℃減圧下で一晩乾燥した。

【0135】

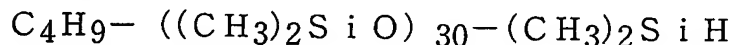
以上のようにしてプロピレン含有量が5.0モル%、イソプレン含有量が2.9モル%（不飽和基含量（平均）＝1.5個／分子）であり、密度が915kg/m³であり、融点が120℃であり、M_nが3,500であり、M_wが4,000であり、M_w/M_nが1.6である不飽和基含有ポリエチレンワックス（オレフィン系ワックス）を得た。

【0136】

次に、この不飽和基含有ポリエチレンワックスを200g秤取り、下記の平均構造式で表される片末端ヒドロジェンシロキサン200g、キシレン700gおよび塩化白金酸の2%イソプロパノール溶液0.2gと共にキシレン還流下5時間反応させた。減圧、加熱下で溶剤を留去して融点が96℃のシリコーン変性ワックス（2）を得た。

【0137】

片末端ヒドロジェンシロキサンは、下記構造を有するものを使用した。



【0138】

【実施例1】

合成例1で合成したシリコーン変性ワックス（1）50重量部と、ジメチルポリシロキサン（10mm²/秒、25℃）50重量部とを加熱溶融した後、均一に攪拌してシリコーン系室温固化組成物を製造した。得られた組成物について、室温固化性を評価した。

【0139】

室温固化性：シリコーン系室温固化組成物を冷却して室温に戻したときに、固体で流動性のないものを「○」と、流動性のあるものを「×」と評価した。

【0140】

【実施例2、3、比較例1】

各成分の配合を下記表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様に

してシリコーン系室温固化組成物を製造し、得られた組成物について、室温固化性を評価した。

以上の結果を表 1 に示す。なお、表中の数値は重量部を示す。

【0141】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
シリコーン変性ワックス (1)	50		25	5
シリコーン変性ワックス (2)		60	25	
ジメチルシリロキサン (10mm ² /秒、25℃)	50	40	50	95
室温固化性	○	○	○	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】例えば化粧品に用いると滑り性に優れ、持ちが良好な化粧品が得られるようなシリコン系室温固化組成物を提供すること。

【解決手段】シリコン系室温固化組成物は、

メタロセン触媒を用いて、エチレンおよび炭素原子数3～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、ジエンとを共重合して得られ、不飽和基含有量が0.5～2.0個／分子であり、密度が870～950 kg/m³であり、融点が70～100℃であり、数平均分子量(M_n)が800～5,000であり、M_w/M_n (M_w:重量平均分子量)が3.0以下であるオレフィン系ワックスを、ヒドロシリコンでヒドロシリル化して得られたシリコン変性オレフィン系ワックス(A)を含有すること。

【選択図】 なし

特願 2002-302202

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社

2. 変更年月日

2003年11月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目5番2号

氏 名

三井化学株式会社